

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-050621

(43)Date of publication of application : 15.02.2002

---

(51)Int.Cl. H01L 21/312  
C09D179/04  
C09D183/04  
C09D183/08

---

(21)Application number : 2000-231626 (71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.2000 (72)Inventor : BANBA TOSHIO  
HIRANO TAKASHI

---

## (54) FORMING METHOD OF ORGANIC LAYER, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a forming method of an organic layer, for which when applying a polybenzoxazole precursor resin or a photosensitive polybenzoxazole precursor resin to the metal-bearing surface of a semiconductor element, high adhesiveness of the formed organic layer to the surface of the semiconductor element is obtained.

**SOLUTION:** In the forming method of an organic layer, after applying a silane coupling material to a surface of a semiconductor element which as metals in its whole or in its some portions, and after subjecting the applied material layer to a heat treatment, a polybenzoxazole precursor resin or a photosensitive polybenzoxazole precursor resin is applied to the heat-treated material layer; and then the applied resin layer is pre-baked. Subsequently, after subjecting the pre-baked resin layer to a pattern processing, as needed, the patterned resin layer is hardened to obtain the organic layer.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

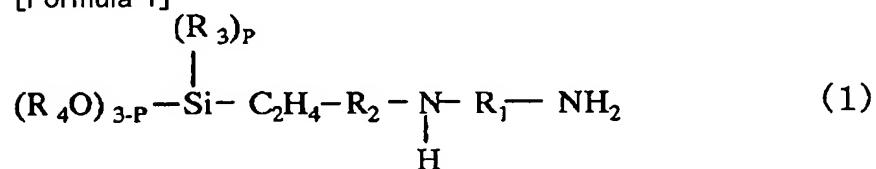
## [Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the organic layer characterized by performing hardening on it and forming an organic layer in it after heat-treating on the front face which has a metal in the whole surface or a part by applying silane coupling material, applying and prebaking poly benzo oxazole precursor resin or photosensitive poly benzo oxazole precursor resin on it and performing pattern processing on it if needed.

[Claim 2] The formation approach of an organic layer according to claim 1 that silane coupling material is an amino silane.

[Claim 3] The formation approach of an organic layer according to claim 1 or 2 that silane coupling material is the amino silane which has the structure of a formula (1).

## [Formula 1]



(式中

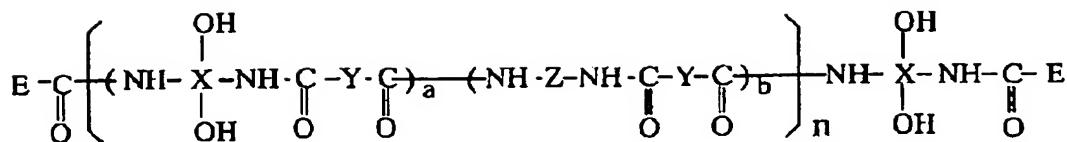
 $\text{R}_1$  : 2価の芳香族基、又は2価の有機基 $\text{R}_2$  : 2価の有機基 $\text{R}_3, \text{R}_4$  : 1価の有機基、互いに独立であり、同じであっても異なっていてもよい。

Pは0、1又は2である。)

[Claim 4] The formation approach of an organic layer according to claim 1 that metals are copper, aluminum, titanium, chromium, nickel, and a metal chosen from gold.

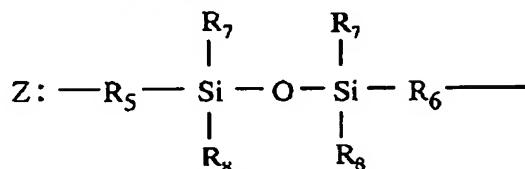
[Claim 5] The formation approach of an organic layer according to claim 1 that the poly benzo oxazole precursor or photosensitive poly benzo oxazole precursor resin is the structure of a formula (2).

## [Formula 2]



(2)

式中 X:4価の環式化合物基  
Y:2価の環式化合物基



( R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>:2価の有機基、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>:1価の有機基)

E:アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個を有する  
脂肪族又は環式化合物基

a、b はモル分率を示し、a+b=100モル%

a=60.0~100.0モル%

b=0~40.0モル%

n=2~500

[Claim 6] The semiconductor device manufactured using the formation approach of an organic layer according to claim 1 to 5.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-50621

(P2002-50621A)

(43)公開日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 L 21/312  
C 09 D 179/04  
183/04  
183/08

識別記号

F I

H 01 L 21/312  
C 09 D 179/04  
183/04  
183/08

マークト(参考)

D 4 J 0 3 8  
B 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全14頁)

(21)出願番号

特願2000-231626(P2000-231626)

(22)出願日

平成12年7月31日(2000.7.31)

(71)出願人 000002141

住友ペークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 番場 敏夫

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ペークライト株式会社内

(72)発明者 平野 孝

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ペークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機層の形成方法及び半導体装置

(57)【要約】

【課題】 金属を有する半導体素子表面にポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂または感光性ポリベンゾオキサゾール樹脂を塗布するに際して、半導体素子表面と高密着性が得られる有機層の形成方法を提供する。

【解決手段】 全面又は一部に金属を有する表面に、シランカップリング材を塗布、加熱処理を行った後、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂または感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を塗布、プリベークした後、必要に応じてパターン加工を行った後、硬化を行う有機層の形成方法である。

(2)

1

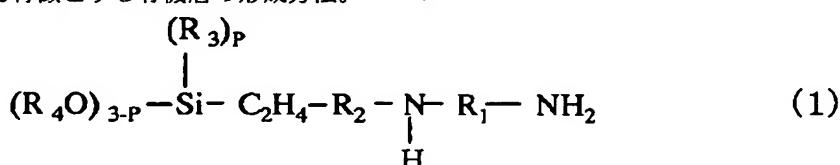
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 全面又は一部に金属を有する表面に、シランカップリング材を塗布、加熱処理を行った後、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂または感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を塗布、プリベークした後、必要に応じてパターン加工を行った後、硬化を行って有機層を形成することを特徴とする有機層の形成方法。\*

\* 【請求項2】 シランカップリング材が、アミノシランである請求項1記載の有機層の形成方法。

【請求項3】 シランカップリング材が、式(1)の構造を有するアミノシランである請求項1又は2記載の有機層の形成方法。

【化1】



(式中

 $\text{R}_1$  : 2価の芳香族基、又は2価の有機基 $\text{R}_2$  : 2価の有機基 $\text{R}_3, \text{R}_4$  : 1価の有機基、互いに独立であり、同じであっても異なっていてもよい。

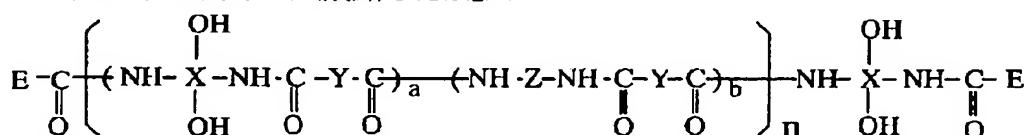
(Pは0、1又は2である。)

【請求項4】 金属が、銅、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、金の中から選ばれた金属である請求項1記載の有機層の形成方法。

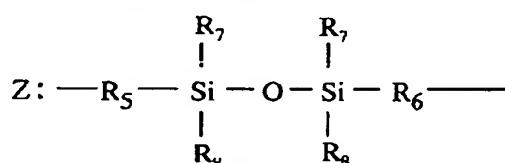
※光性ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂が、式(2)の構造である請求項1記載の有機層の形成方法。

【化2】

【請求項5】 ポリベンゾオキサゾール前駆体または感※



式中 X:4価の環式化合物基  
Y:2価の環式化合物基

(  $\text{R}_5, \text{R}_6$ : 2価の有機基、 $\text{R}_7, \text{R}_8$ : 1価の有機基 )

(2)

E: アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個を有する  
脂肪族又は環式化合物基

a、b はモル分率を示し、 $a+b=100$ モル% $a=60.0 \sim 100.0$ モル% $b=0 \sim 40.0$ モル% $n=2 \sim 500$ 

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の有機層の形成方法を用いて製作された半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属を有する表面に有機層を形成する際に、金属と有機層との密着性が優れた有機層の形成方法に関するものである。

50 【0002】

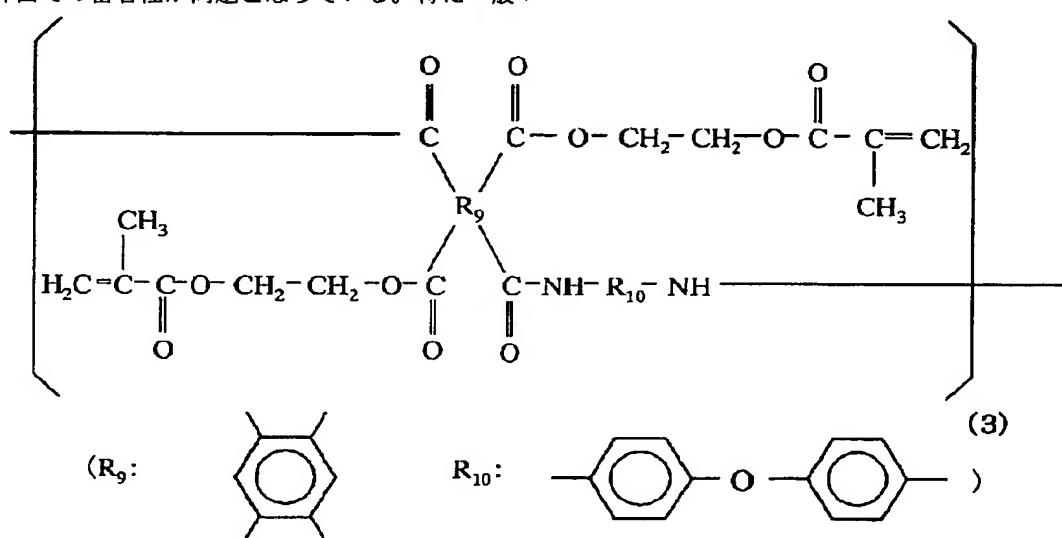
(3)

3

【従来の技術】従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には耐熱性が優れ、又卓越した電気特性、機械特性等を有するポリイミド樹脂が用いられているが、近年半導体素子の高集積化、大型化、パッケージの薄型化、小型化、半田リフローによる表面実装への移行等により耐熱サイクル性、耐熱ショック性等の著しい向上の要求があり、更に高性能な樹脂が必要とされるようになってきた。特に最近ではデバイスの高速性のために、層間絶縁膜に有機膜を適応したり、ウエハーレベルパッケージの再配線絶縁膜用に検討されている。しかし、この用途には配線層の金属や配線金属を保護するバリヤー金属があり、その界面での密着性が問題となっている。特に一般\*

\*的なポリイミド樹脂は銅基板の上に塗布した場合、銅イオンのポリイミド膜へのマイグレーションが発生し、銅とポリイミド膜の密着性や機械特性を低下させるためにその間にバリアー層として別の金属が必要となり、プロセスがコスト高となる。一方、ポリイミド樹脂自身に感光性を付与する技術が最近注目を集めてきており、例えば下記式(3)で示されるネガ型感光性ポリイミド樹脂や特公平1-46862号公報のようなポリベンゾオキサゾール前駆体とジアゾキノン化合物より構成されるポジ型感光性樹脂が使用されている。

【化3】



【0003】このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂または感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂は先のポリイミドとことなり、例えば銅のマイグレーションが起こらず、密着性は比較的良好である。しかし、例えばプレッシャークッカーテスト(PCT)の様な過酷な評価では不十分で、実用性に問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属を有する半導体素子表面にポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂または感光性ポリベンゾオキサゾール樹脂を塗布するに際して、半導体素子と高密着性を有する有機層を形成する方法を提供する。

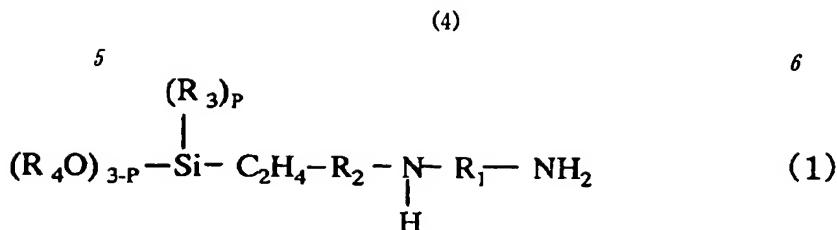
【0005】

【課題を解決するための手段】全面又は一部に金属を有する表面に、シランカップリング材を塗布、加熱処理を

行った後、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂または感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を塗布、プリベークした後、必要に応じてパターン加工を行った後、硬化を行う有機層の形成方法である。更に好まし形態としては、シランカップリング材が、アミノシランであり、アミノシランが式(1)の構造を有するアミノシランであり、金属が、銅、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、金の中から選ばれた金属であり、ポリベンゾオキサゾール前駆体または感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂が、式(2)の構造である有機層の形成方法である。また、上記の有機層の形成方法を用いて製作された半導体装置である。

【0006】

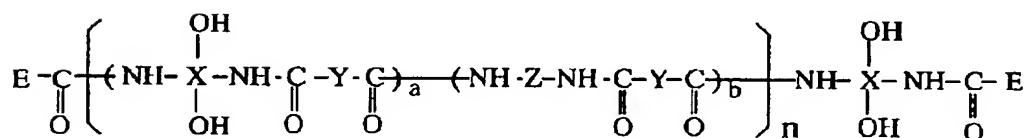
【化4】



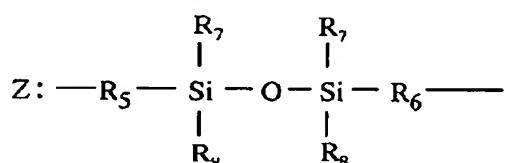
(式中

R<sub>1</sub>: 2価の芳香族基、又は2価の有機基  
 R<sub>2</sub>: 2価の有機基  
 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>: 1価の有機基、互いに独立であり、  
 同じであつても異なつてもよい。  
 Pは0、1又は2である。)

【化5】



式中 X: 4価の環式化合物基  
 Y: 2価の環式化合物基

(R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>: 2価の有機基, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>: 1価の有機基)

E: アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個を有する  
 脂肪族又は環式化合物基

a, b はモル分率を示し、a+b=100モル%

a=60.0~100.0モル%

b=0~40.0モル%

n=2~500

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において使用する事が出来るシランカップリング材としては、例えば、アミノシラン、エポキシシラン、アクリルシラン、メルカプトシラン、ビニルシラン等がある。この中で特に有効なものとしてはアミノシランであり、式(1)で示されるものが好ましい。アミノシランとしては、例えば、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノ-プロピ

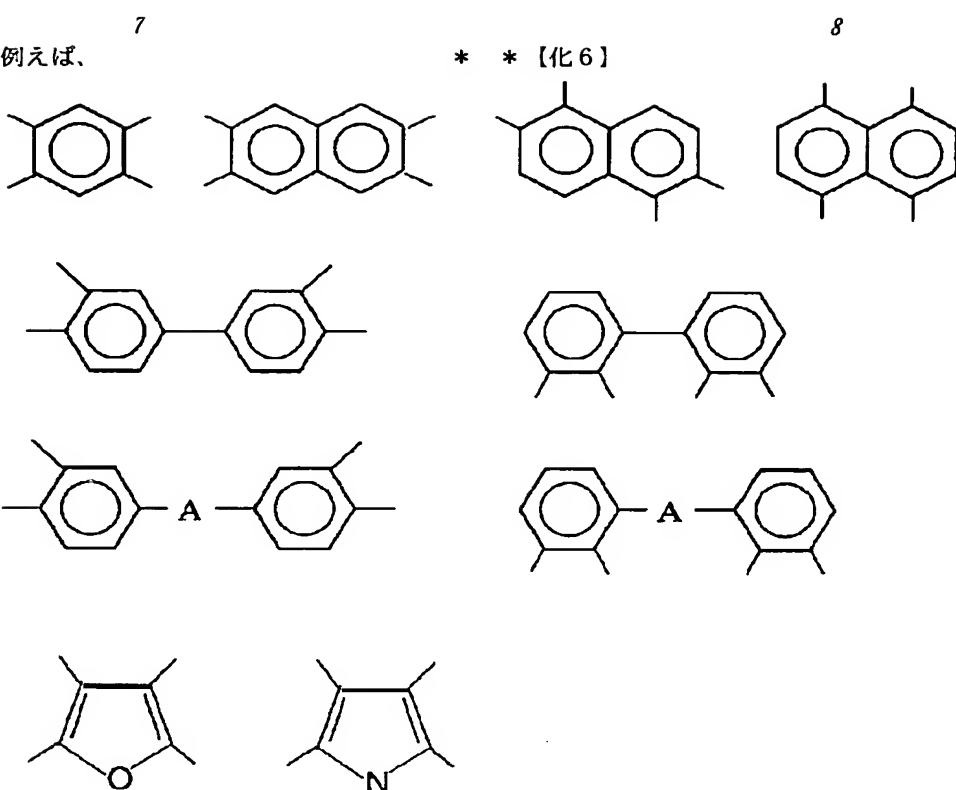
ルトリメトキシシラン等が挙げられる。この中で更に有効な物は、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジエトキシシランのジアミノシランが有効である。

【0008】本発明の式(2)のポリベンゾオキサゾール前駆体は、Xの構造を有するジアミンとYの構造を有するジカルボン酸と更にEの構造を有するカルボン酸誘導体から合成され、このポリアミドを約300~400℃で加熱すると脱水閉環し、ポリベンゾオキサゾールという耐熱性樹脂に変化する。

【0009】本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体

(2) のXは、例えば、

(5)

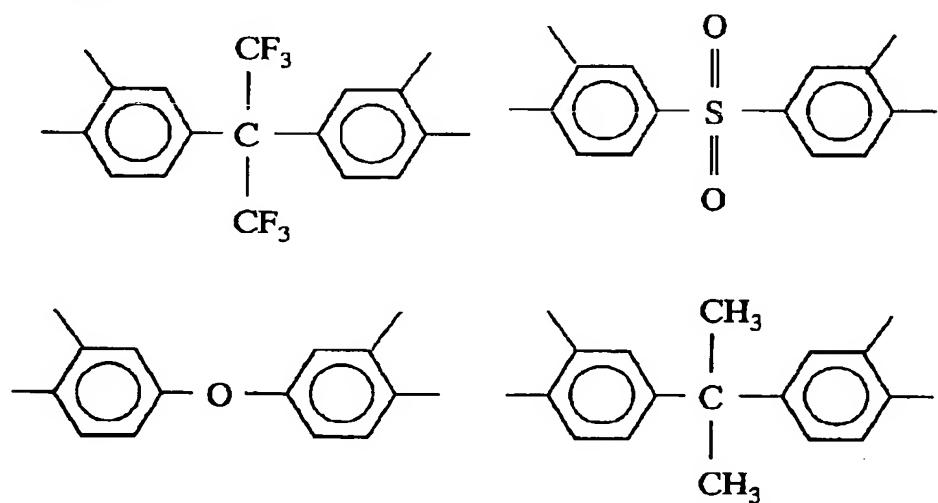


(式中A:  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  
 $-\text{NHCO}-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ )

等であるがこれらに限定されるものではない。  
 【0010】この中で特に好ましいものは、

※【化7】

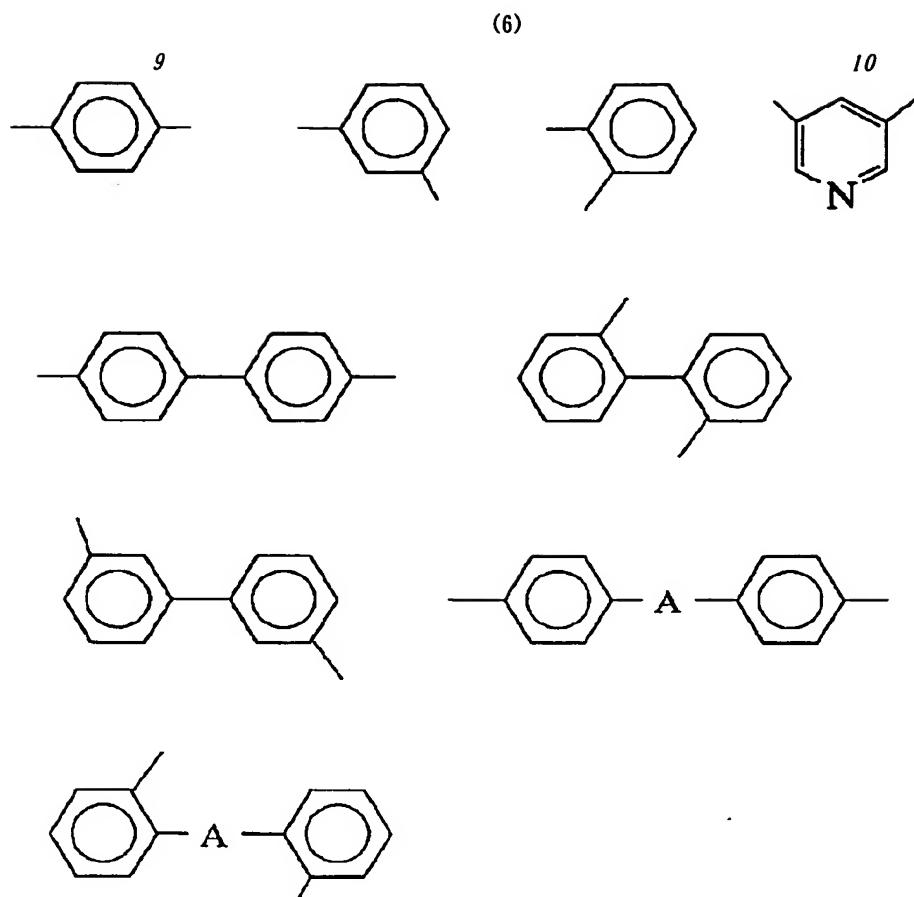
※



より選ばれるものである。

【0011】又式(2)のYは、例えば、

【化8】



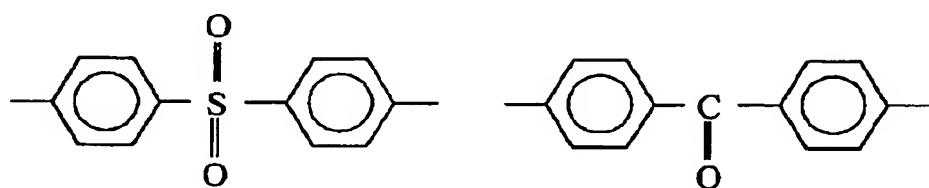
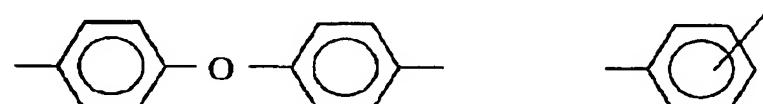
(式中A:  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  
 $-\text{NHCO}-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ )

等であるがこれらに限定されるものではない。

\* 【化9】

【0012】これらの中で特に好ましいものは、

\* 30



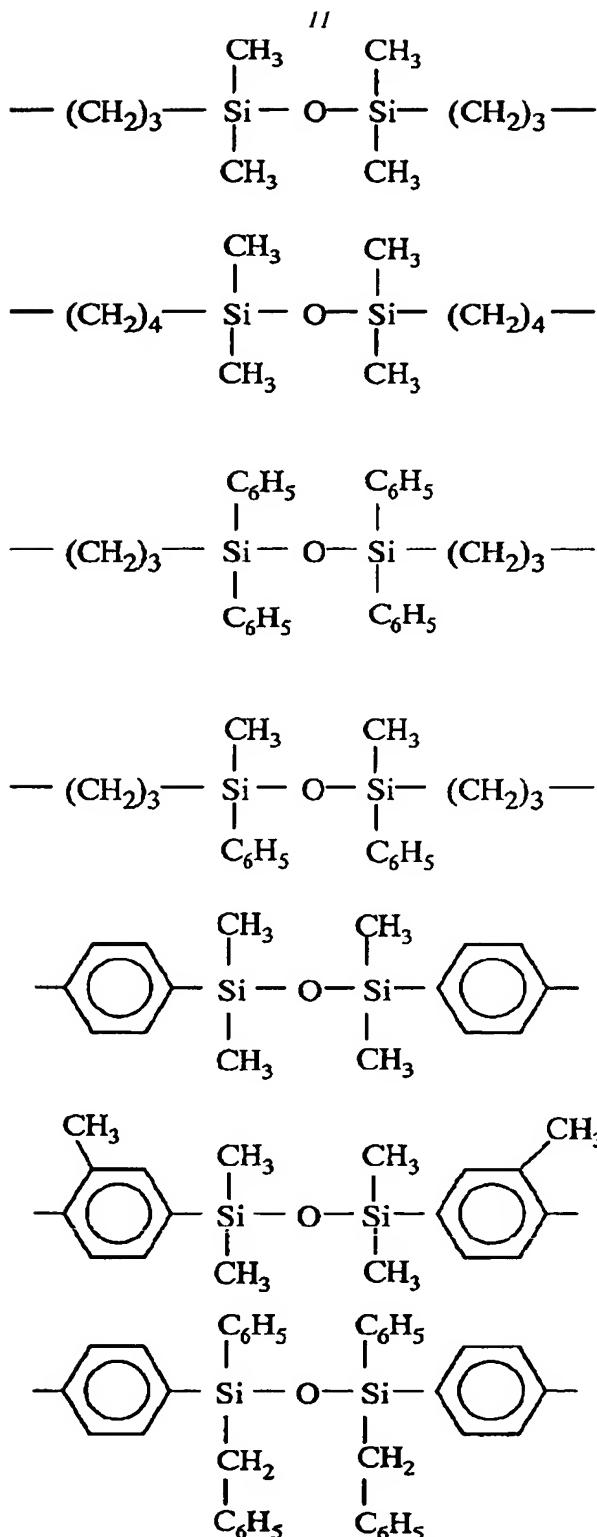
より選ばれるものである。

【0013】又式(2)のEは、Yの構造を有するジカルボン酸誘導体とXの構造を有するジアミンを反応させてポリベンゾオキザソール前駆体を合成した後、末端アミノ基をアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有するカルボン酸誘導体を反応させ、末端封止を行うもので、カルボン酸誘導体としては5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、無水マレイン酸等が挙げ

られるが、特に5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物が好ましい。

【0014】更に、式(2)のZは、例えば、  
【化10】

(7)



等であるがこれらに限定されるものではない。

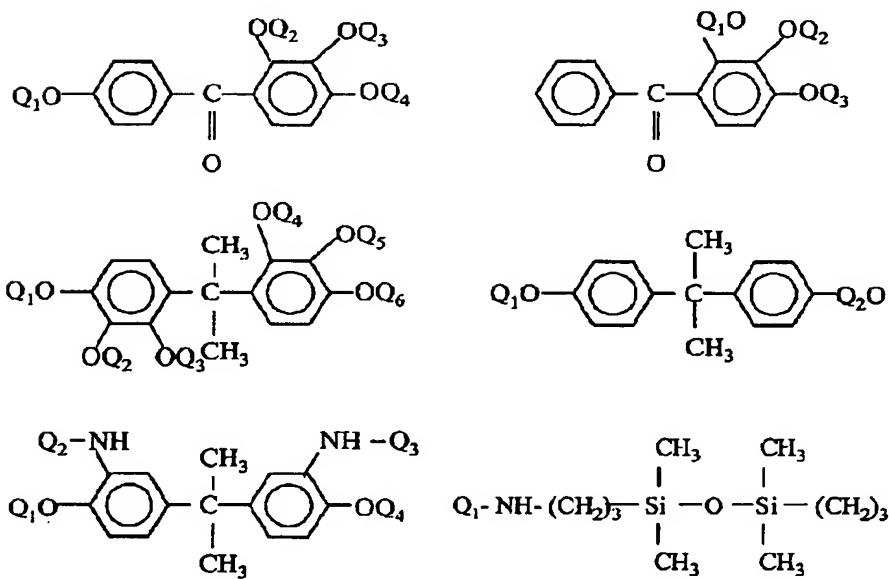
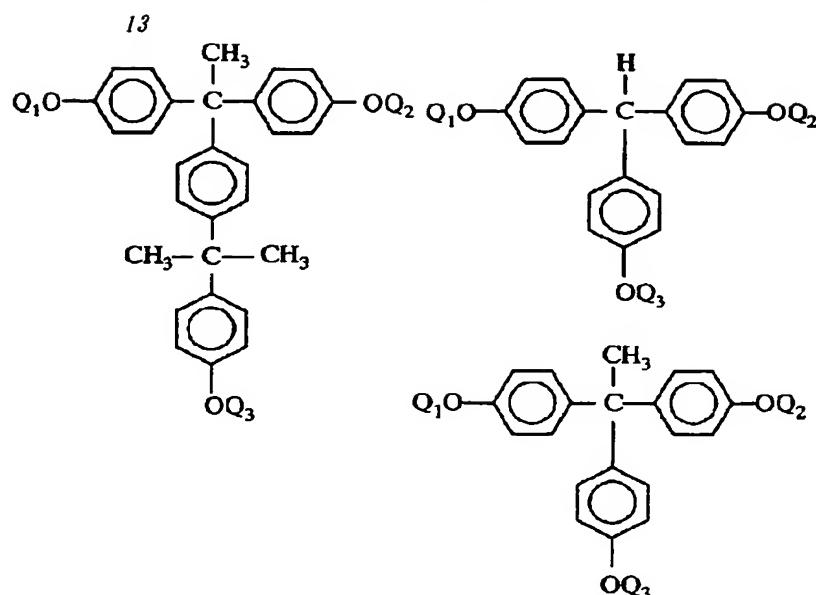
【0015】式(2)の乙は、更により高い密着性が必要な場合に用いるが、その使用割合bは最大40モル%までである。40モル%を越えると樹脂の溶解性が極めて低下し、現像残り(スカム)が発生し、パターン加工ができない。なお、これらX、Y、E、Zの使用にあっては、それぞれ1種類であっても2種類以上の混合物であっても構わない。

【0016】また本発明ではポリベンゾオキサゾール前駆体にポジ型の感光剤である感光性ジアゾキノン化合物を加えた感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂も使用することが可能である。その感光性ジアゾキノン化合物は、1, 2-ベンゾキノンジアジドあるいは1, 2-ナフトキノンジアジド構造を有する化合物であり、米国特許明細書第2, 772, 972号、第2, 797, 213号、第3, 669, 658号により公知の物質である。例えば、下記のものが挙げられる。

【0017】

【化11】

(8)

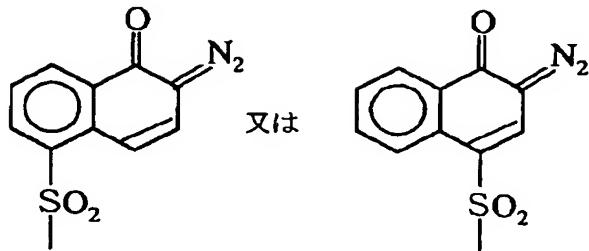


【0018】

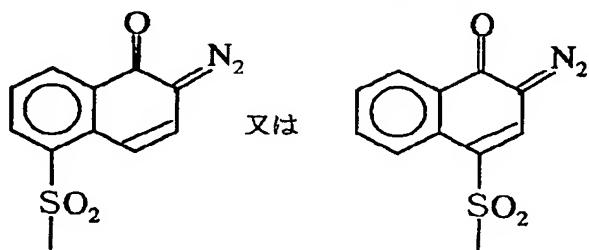
【化12】

(9)

<sup>15</sup>  
(式中Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>、Q<sub>4</sub>、Q<sub>5</sub>、Q<sub>6</sub> は水素原子又は

<sup>16</sup>

を意味し、Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>、Q<sub>4</sub>、Q<sub>5</sub>、Q<sub>6</sub>の少なくとも1つは、

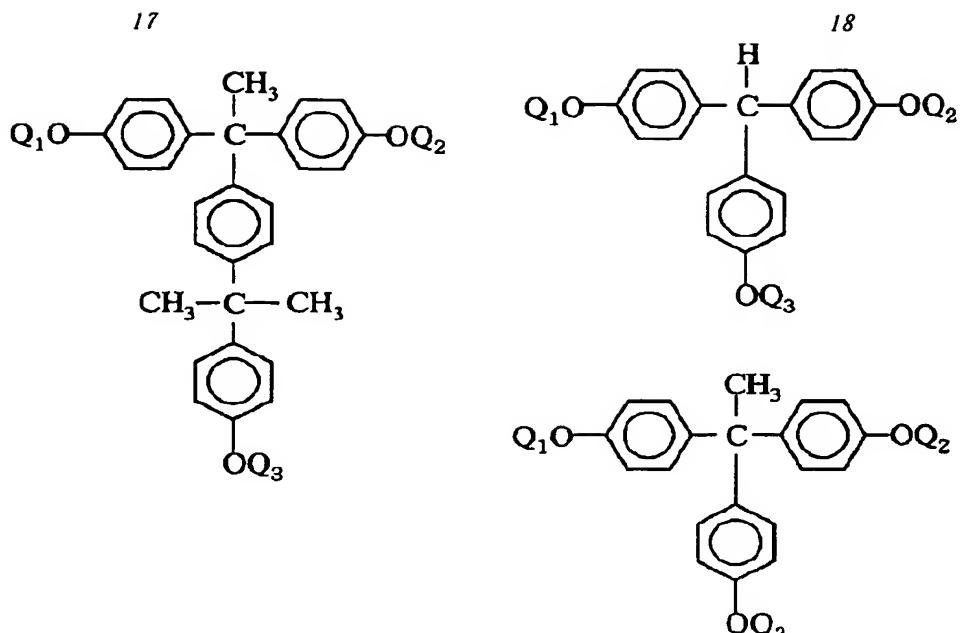
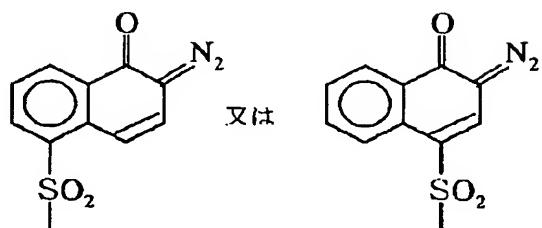
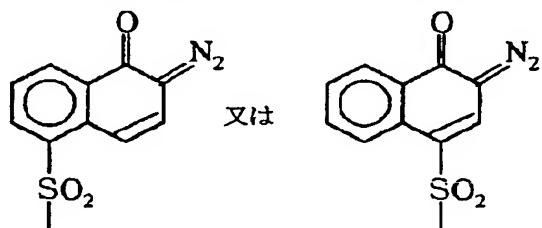


を意味する。)

【0019】これらの中で特に好ましいものとしては下記のものがある。

【化13】

(10)

(式中Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>は水素原子又はを意味し、Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>の少なくとも1つは、

を意味する。)

【0020】本発明の方法は、金属として、銅、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、金の中から選ばれた金属が全面または一部分を構成している表面に対して有効であり、特に半導体素子表面がこれらの金属を有する場合に用いると有効である。これら金属の中で特に際だってその効果が見られるのは銅である。これは先に述べたようにポリベンゾオキサゾール樹脂が銅とマイグレーションを起こさないためである。

【0021】本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂または感光性ポリベンゾオキサゾール樹脂組成物には、必要により感光特性を高めるためにジヒドロピリジ

40 ン誘導体を加えることができる。ジヒドロピリジン誘導体としては、例えば2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2'-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、4-(2'-ニトロフェニル)-2, 6-ジメチル-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン、4-(2', 4'-ジニトロフェニル)-2, 6-ジメチル-3, 5-ジカルボメトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン等を挙げることができる。

【0022】本発明におけるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂または感光性ポリベンゾオキサゾール樹脂組成物には、必要によりレベリング剤、シランカップリング

(11)

19

剤、シリコン化合物等の添加剤を添加することができる。

【0023】本発明においてはこれらの成分を溶剤に溶解し、ワニス状にして使用する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -アブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられ、単独でも混合して用いてもよい。

【0024】本発明の具体的な方法について以下に述べる。メタノール、エタノール、水、トルエン、キシレン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等の単独あるいは混合物をシランカップリング材の溶剤として用いる。そのシランカップリング材溶液の濃度は0.01から2.0重量%である。シランカップリング材溶液を半導体素子上にスピナーナーを用いた回転塗布、スプレーコーナーを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等で塗布した後、加熱処理を行う。加熱はホットプレートまたはオーブンを使用する。加熱温度としては50℃以上で行い、溶剤を蒸発させる。

【0025】次にポリベンゾオキサゾール樹脂または感光性ポリベンゾオキサゾール樹脂を先のシランカップリング材を塗布した半導体素子に塗布する。塗布方法としては、前記と同様にスピナーナーを用いた回転塗布、スプレーコーナーを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等がある。次に、60～130℃でブリベーカーして塗膜を乾燥する。塗布膜にパターン加工が必要な場合、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂では必要に応じて更に硬化した後、ドライエッキング等で加工を行う。また感光性ポリベンゾオキサゾールの場合、所望のパターン形状に化学線を照射する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、200～500nmの波長のものが好ましい。次に照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等

20

の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールのごときアルコール類等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。次に、現像によって形成したレリーフパターンを rinses する。リンス液としては、蒸留水を使用する。次に加熱処理を行い、オキサゾール環を形成し、耐熱性に富む最終パターンを得る。本発明による有機膜の形成方法は、半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や液晶配向膜等としても有用である。半導体装置の製造方法は、本発明以外は従来の公知の製造方法を用いることができる。

10 【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

20 【0027】《実施例1》

\*シランカップリング材溶液の作成

N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン1.0gをエタノール(S-1)90.0g、純水9.0gに溶解して、シランカップリング材溶液を作成した。

【0028】\*ポリベンゾオキサゾール前駆体の合成  
温度計、攪拌機、原料仕込口及び窒素ガス導入口を備えた四つロセパラブルフラスコにジフェニルエーテル-4、4'-ジカルボン酸258.2g(1.0モル)と1-ヒドロキシベンゾトリアゾール270.3g(2.0モル)とをN-メチル-2-ピロリドン1500.0gに溶解した後、N-メチル-2-ピロリドン50.0gに溶解したジシクロヘキシルカルボジイミド412.7g(2.0モル)を反応系の温度を0～5℃に冷却しながら滴下する。滴下終了後、反応系の温度を室温に戻し、そのまま12時間攪拌した。反応終了後、析出したジシクロヘキシルカルボジウレアをろ過を行うことによって取り除き、次ぎに濾液に純水2000.0gを滴下する。沈殿物を濾集し、イソプロピルアルコールで充分に洗浄した後、真空乾燥を行い、ジフェニルエーテル-4、4'-ジカルボン酸の両末端に1-ヒドロキシベンゾトリアゾールは2モル反応した活性エステル(A)を得た。次ぎにこのジカルボン酸誘導体(A)147.7g(0.3モル)とヘキサフルオロー-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン120.9g(0.33モル)をN-メチル-2-ピロリドン1000.0gに溶解した。その後、反応系を75℃にして12時間反応した。次ぎにN-メチル-2-ピロリドン50.0gに溶解した5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物11.5g(0.07モル)を加えて、更に12時間反応した。反応混合液を水

50 メタノール=3/1の溶液に投入、沈殿物を回収し純

(12)

21

水で充分に洗浄した後、真空下で乾燥しポリベンゾオキサゾール前駆体（P-1）を得た。

【0029】\*ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂ワニスの作成

合成したポリアミド（P-1）100g、 $\gamma$ -ブチロラクトン200重量部に溶解した後、0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）フィルターで濾過し、ワニス（W-1）を得た。

【0030】\*密着性評価

シリコンウエハーにTiを500Åの厚さに付けた後、その上に銅を2000Åの厚さになるようにスパッタしたウエハーに、先に得られたシランカップリング材溶液を塗布した後、120°Cで4分ホットプレートにて乾燥させた。この基板に先に得られたポジ型感光性樹脂組成物W-1をスピンドルコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて120°Cで4分間、ブリベークし、光洋リンドバーク製のクリーンオーブンを用い、30分/150°C、30分/320°Cの順で、窒素雰囲気下で加熱、硬化させ、硬化後5 $\mu\text{m}$ の膜を得た。得られた塗膜を1mm角に100個の基盤目にカットした。これにセロテ\*

\*ープ（登録商標）を貼り付け、引き剥がそうとしたが、剥がれた塗膜の数（これを「硬化後剥がれ数」と称する）は0であり、硬化膜のシリコンウエハーへの密着性も優れていることが確認できた。更にこのシリコンウエハーを125°C、2.3atm、24時間のプレッシャークリッカーハードening（PCT）を施した後、同様にセロハンテープを貼り付け、引き剥がして評価したところ、剥がれた塗膜の数（これを「高温高湿処理後剥がれ数」と称する）は0であり、高温高湿後処理後の密着性も優れていたことが確認された。

【0031】《実施例2》

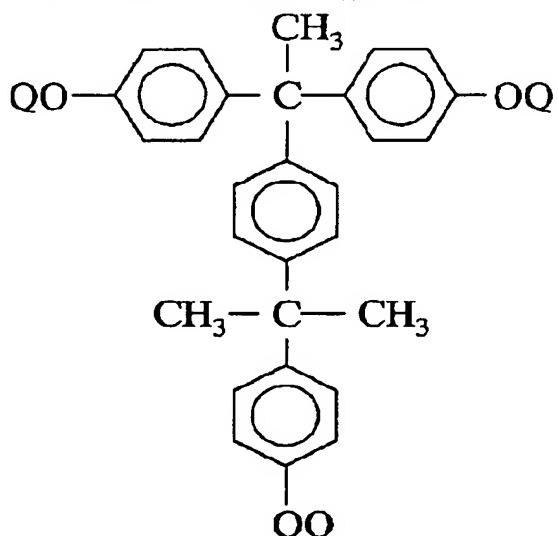
\*ポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール樹脂組成物の作製

合成したポリベンゾオキサゾール前駆体（P-1）100g、下記式の構造を有するジアソキノン（Q-1）25重量部、 $\gamma$ -ブチロラクトン300重量部に溶解した後、0.2 $\mu\text{m}$ のテフロンフィルターで濾過し感光性樹脂組成物（W-2）を得た。

【0032】

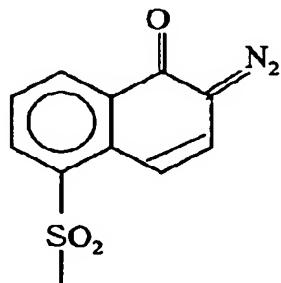
【化14】

Q-1:



(式中Qの

75%は



25%は

水素原子である)

【0033】\*密着性評価

50 実施例1と同様にN- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノブ

(13)

23

ロビルトリエトキシシラン (S-1) 1. 0 g をエタノール 90. 0 g、純水 9. 0 g に溶解して、シランカップリング材溶液を作成した後、先と同様にシリコンウエハーに Ti を 500 Å の厚さに付けた後、その上に銅を 2000 Å の厚さになるようにスパッタしたウエハーに塗布した後、120°C で 4 分ホットプレートにて乾燥させた。この基板に先にえられた感光性樹脂組成物 W-2 をスピニコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて 120°C で 4 分間、プリベークし、約 7 μm の塗膜を得た。この塗膜に g 線ステッパー露光線 NSR-1505G3A (ニコン (株) 製) によりレチクルを通して 300 mJ/cm<sup>2</sup> で露光を行った。次に 2. 38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に 30 秒浸漬することによって露光部を溶解除去した後、純水で 30 秒間リーンスした。その結果、パターンが成形されていることが確認できた。次に光洋リンドバーク製のクリーンオーブンを用い、30 分 / 150°C、30 分 / 320°C の順で、窒素雰囲気下で加熱、硬化させた所、実施例 1 と同様の評価を行った所、硬化後剥がれ数、高温高湿処理後剥がれ数はともに 0 であり、密着性が優れていた。

【0034】《実施例 3》実施例 1 の N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (S-2) を用いてシランカップリング材溶液を作成し、同様の評価を行った所、硬化後剥がれ数、高温高湿処理後剥がれ数はともに 0 であり、密着性が優れていた。

【0035】《実施例 4》実施例 1 の N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン (S-3) を用いてシランカップリング材溶液を作成し、同様の評価を行った所、硬化後剥がれ数、高温高湿処理後剥がれ数はともに 0 であり、密着性が優れていた。

【0036】《実施例 5》実施例 1 において銅スパッタウエハーの代わりにシリコンウエハーにチタンを 200 Å 付けたウエハーを用いて、実施例 1 と同様の評価を行った所、硬化後剥がれ数、高温高湿処理後剥がれ数はともに 0 であり、密着性が優れていた。

【0037】《実施例 6》実施例 1 において銅スパッタ

(13)

24

ウエハーの代わりにシリコンウエハーにクロムを 200 Å 付けたウエハーを用いて、実施例 1 と同様の評価を行った所、硬化後剥がれ数、高温高湿処理後剥がれ数はともに 0 であり、密着性が優れていた。

【0038】《実施例 7》実施例 1 の N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに γ-アミノプロピルトリエトキシシラン (S-4) を用いてシランカップリング材溶液を作成し、同様の評価を行った所、硬化後剥がれ数 2 個、高温高湿処理後剥がれ数が 12 あった。

【0039】《比較例 1》実施例 1 においてシランカップリング材の処理を行わないで評価を行った所、硬化後の剥がれ数は 100 個であり、密着性は弱かった。

【0040】《比較例 2》

\*ポリアミド酸 (ポリイミド前駆体) の合成

温度計、攪拌機、原料仕込口及び窒素ガス導入口を備えた四つロセパラブルフラスコに 4、4'-ジアミノジフェニルエーテル 200. 2 g (1. 00 モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 12. 4 g (0. 0. 05 モル) を N-メチル-2-ピロリドン 2441 g に溶解した。次ぎにこの溶液を氷冷により 20°C 以下に保ちながらピロメリット酸二無水物 218. 1 g (1. 00 モル) を加えた。その後、5 時間反応させポリアミド酸ワニス W-3 を得た。

【0041】\*密着性評価

実施例 1 と同様に N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリエトキシシランを 1. 0 g、エタノール 90. 0 g、純水 9. 0 g を溶解して、シランカップリング溶液を作成した後、銅スパッタした基板に塗布した後、120°C で 4 分ホットプレートにて乾燥させた。この基板に先にえられたポリアミド酸ワニス W-2 をスピニコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて 120°C で 4 分プリベークし、光洋リンドバーク製のクリーンオーブンを用い、30 分 / 150°C、30 分 / 320°C の順で、窒素雰囲気下で加熱、硬化させた所、実施例 1 と同様の評価を行おうとしたところ、硬化後に既にフィルムの剥離が観察された。

【0042】評価結果を表 1 に示す。

【表 1】

(14)

25

26

表1

	シランカップリング材	基板	樹脂	硬化後密着性	高温高湿処理後
実施例1	S-1	銅	W-1	0/100	0/100
実施例2	S-1	銅	W-2	0/100	0/100
実施例3	S-2	銅	W-2	0/100	0/100
実施例4	S-3	銅	W-2	0/100	0/100
実施例5	S-1	チタン	W-2	0/100	0/100
実施例6	S-1	クロム	W-2	0/100	0/100
実施例7	S-4	銅	W-1	2/100	12/100
比較例1	無し	銅	W-1	100/100	—
比較例2	S-1	銅	W-3	フィルム剥がれ	—

S-1 N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン  
 S-2 N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン  
 S-3 N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン  
 S-4 γ-アミノプロピルトリエトキシシラン  
 W-1 ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂  
 W-2 ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂+感光性ジアゾキノン化合物  
 W-3 ポリアミド酸樹脂

## 【0043】

【発明の効果】本発明によれば、金属を有する表面にポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂または感光性ポリベン

ゾオキサゾール樹脂を塗布するに際して、高密着性を有する有機層の形成方法を提供することが出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 DJ031 DJ051 DL081 DL082  
 GA02 GA09 GA12 GA13 GA15  
 MA09 NA12 PA19 PB09 PB11  
 PC02  
 5F058 AA08 AB05 AC03 AC07 AD05  
 AD08 AE10 AF04 AG01 AH02